

На правах рукописи

УДК: 537.226

Сотова Юлия Ильинична

**КОРОНОЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СОПОЛИМЕРЕ
ВИНИЛИДЕНФТОРИД-ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт – Петербург

2022

Работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Гороховатский Юрий Андреевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры электроники твердого тела федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Комолов Алексей Сергеевич

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Пронин Игорь Петрович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

Защита состоится **19 января 2023 года в 15.00 часов** на заседании Совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 99.2.018.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Национального исследовательского университета ИТМО по адресу, по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, корп. 3, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена (191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп.5) и на сайте университета по адресу: https://dissser.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000874.html

Автореферат разослан « »

2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Яковлева Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность работы. Полимерные материалы на основе поливинилденфторида (ПВДФ) привлекают внимание исследователей по причине наличия у данного полимера пьезоэлектрических свойств. Пьезоактивный ПВДФ обладает рядом преимуществ по сравнению с пьезоэлектрическими кристаллами: гибкостью, прочностью и возможностью использования в виде тонких пленок. Поэтому ПВДФ нашел свое широкое применение в электроакустических преобразователях (в частности, в гидрофонах).

Известно, что добавление в полимерную цепь ПВДФ мономеров трифтоэтилена (П(ВДФ-ТрФЭ)) и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)) улучшает пьезоэлектрические свойства данного полимера. Однако если пьезоэлектрические свойства П(ВДФ-ТрФЭ) были широко изучены (как правило, зарубежными коллегами, например, в работах [1-3]), о сополимере П(ВДФ-ТФЭ) известно намного меньше, хотя он также обладает пьезоэлектрическими свойствами. Стоит отметить, что у исследователей до сих пор нет единого мнения касательно природы пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе.

Поскольку для того, чтобы ПВДФ обладал пьезоэлектрическими свойствами, необходима предварительная поляризация полимерных пленок (как правило, в поле коронного разряда), зачастую, помимо пьезоэлектрического состояния, в ПВДФ формируется и короноэлектретное состояние. При этом продолжаются попытки улучшения пьезоэлектрических характеристик ПВДФ и сополимеров на его основе путем изменения условий поляризации либо условий изготовления полимерных пленок.

В связи со всем вышесказанным, представляется **актуальным** изучение короноэлектретного состояния и его влияние на пьезоэлектрические свойства в сополимере П(ВДФ-ТФЭ).

Цель работы состояла в изучении взаимосвязи процессов формирования электретного и пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) для уточнения модели релаксации заряда, а также в выявлении факторов, улучшающих пьезоэлектрические характеристики исследуемого материала.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи исследования**:

1. Провести обзор и анализ литературных данных, описывающих молекулярную структуру и основные электрофизические свойства полимерных пленок на основе ПВДФ и его сополимеров с ТрФЭ и ТФЭ, а также изучить раннее проведенные исследования, посвященные особенностям релаксационных процессов и способов улучшения пьезоэлектрических свойств данных полимеров (монографическая литература и периодические издания).

2. Подобрать экспериментальные методы исследования, позволяющие установить процессы, определяющие релаксацию короноэлектретного состояния в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ).

3. С помощью подобранных методов исследования провести серию экспериментов, выявляющих механизмы накопления и релаксации заряда в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ).

4. На основе полученных экспериментальных результатов построить модель, описывающую механизмы формирования и релаксации короноэлектретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ), а также определить роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в исследуемых образцах.

5. Предложить модифицированную технологию создания пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках на основе ПВДФ, которая бы позволяла снизить вероятность электрического пробоя выбранного объекта при сохранении либо возможном улучшении его ключевых свойств.

6. Определить оптимальные условия поляризации и реологические характеристики исследуемых образцов, позволяющих добиться наилучших пьезоэлектрических и электретенных свойств полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Научная новизна результатов диссертационного исследования заключается в следующем:

1. В отличие от ранее опубликованных исследований, где основное внимание уделялось зависимости пьезоэлектрических характеристик ПВДФ и сополимеров на его основе от содержания пьезоэлектрической β -фазы и условий поляризации полимерных пленок, в настоящей работе проведено комплексное исследование электрофизических свойств П(ВДФ-ТФЭ), а также предложена модель релаксации коронозлектретного состояния и роль электретенного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ).

2. Определены параметры (энергия активации и частотный фактор) полярных структур, имеющих в составе β -фазы П(ВДФ-ТФЭ), а также параметры глубоких ловушек для носителей заряда, инжектированного в процессе поляризации в поле коронного разряда.

3. Установлено, что формирование электретенного и пьезоэлектрического состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязано. Создание электретенного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) необходимо для появления и удержания пьезоэлектрических свойств.

4. Предложен способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) путем поляризации во внутреннем поле гомозаряда, значительно снижающий вероятность электрического пробоя и позволяющий добиться значений пьезомодуля d_{33} , которые не уступают по своему уровню и температурной стабильности пьезомодулю d_{33} , полученному при поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом.

5. Обнаружено влияние скорости предварительной ориентационной вытяжки полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) на величину пьезоэлектрического модуля d_{33} .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При поляризации П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит ориентация полярных структур, обеспечивающих пьезоэлектрические свойства, и захват гомозаряда глубокими приповерхностными ловушками. Наличие электрического поля гомозаряда обеспечивает стабильность пьезоэлектрических свойств.

2. Для снижения вероятности катастрофических отказов в процессе формирования пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) предлагается проводить поляризацию в поле коронного разряда при комнатной температуре, а затем осуществлять нагрев образца (без приложенного поля, с разомкнутыми электродами) до температуры 80-90°C и охлаждение до исходной температуры. При этом полученный пьезомодуль d_{33} по своей величине и стабильности не уступает пьезомодулю, полученному традиционным методом.

3. Увеличение скорости предварительной ориентационной вытяжки в П(ВДФ-ТФЭ) ведет к росту концентрации глубоких приповерхностных ловушек, что, в свою очередь, приводит к увеличению значения пьезомодуля d_{33} .

Теоретическая значимость полученных результатов. Предложена физиче-

ская модель, описывающая механизмы формирования и релаксации короноэлектретного состояния и его влияния на пьезоэлектрические свойства в П(ВДФ-ТФЭ), что вносит вклад в развитие физики пьезоэлектрического состояния в полимерных материалах.

Практическая значимость полученных результатов состоит в определении условий поляризации и реологических параметров полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), позволяющих получить высокие пьезоэлектрические и электретные характеристики полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Предложен способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) во внутреннем поле гомозаряда, который значительно снижает вероятность электрического пробоя (и, как следствие, механических повреждений) образцов и позволяет добиться в пленках П(ВДФ-ТФЭ) формирования стабильного пьезоэлектрического состояния с высоким значением пьезомодуля d_{33} (порядка 25 пКл/Н).

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационного исследования обеспечиваются применением комплекса современных методов исследования (методы термоактивационной и инфракрасной спектроскопии, квазистационарный метод измерения пьезомодуля) и высокоточного экспериментального оборудования (в частности, установка TSC II фирмы Setaram, а также прибора D33 Meter фирмы SinoCera), высокой воспроизводимостью экспериментально полученных результатов, согласованностью полученных результатов с данными, полученными другими исследователями, непротиворечивостью полученных результатов современным представлениям физики конденсированного состояния вещества.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были доложены на следующих семинарах и конференциях:

1. XIV Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2017) (г. Санкт-Петербург, май 2017 г.).
2. 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech-2018) (г. Санкт-Петербург, октябрь 2018 г.).
3. Международная научно-техническая конференция "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения" (INTERMATIC - 2018) (г. Москва, ноябрь 2018 г.).
4. XV Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2020) (г. Санкт-Петербург, октябрь 2020 г.).
5. Научные семинары НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена (г. Санкт-Петербург, март 2019 г., май 2020 г., март 2021 г., июнь 2022 г.).

Диссертационное исследование проводилось при поддержке Государственного задания Министерства Просвещения России (проект № FSZN-2020-0026) и РФФИ (грант № 19-32-90161).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы, из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 3 работы входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 44 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 134 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертационного ис-

следования, определена цель и сформулированы задачи, а также научная новизна и практическая значимость работы.

В *первой главе* «**Электрофизические свойства полимеров на основе поливинилиденфторида**» приведено описание молекулярной структуры и основных свойств поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров с трифторэтиленом (П(ВДФ-ТрФЭ)) и тетрафторэтиленом (П(ВДФ-ТФЭ)), а также рассмотрено применение полимерных пленок на основе ПВДФ. Представлен обзор научной литературы зарубежных и отечественных авторов, посвященной исследованию пьезоэлектрических и электретных свойств ПВДФ и его сополимеров.

Во *второй главе* «**Экспериментальные методы исследования электрофизических свойств полимеров**» представлено описание и обоснование выбора экспериментальных методов, использованных для исследования электрофизических свойств сополимера П(ВДФ-ТФЭ). Также приведено описание используемого экспериментального оборудования.

Показано, что совместное применение экспериментальных методов термоактивационной спектроскопии (в частности, термостимулированных токов короткого замыкания и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала), ИК-Фурье-спектроскопии, квазистационарный метод измерения пьезомодуля d_{33} позволяет определить природу релаксационных процессов в полимерных пленках, а также определить ключевые параметры этих процессов.

Методы термоактивационной спектроскопии – термостимулированные токи короткого замыкания и термостимулированная релаксация поверхностного потенциала – позволяют исследовать и определить механизмы релаксации электретного состояния. Комплексное применение традиционных и численных методов обработки экспериментальных данных позволяет рассчитать значения энергии активации и частотного фактора электрически активных дефектов.

С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии можно исследовать молекулярную структуру полимерного материала, а также рассчитать степень кристалличности полукристаллического полимера.

Квазистационарный метод измерения пьезомодуля d_{33} позволяет исследовать взаимосвязь между формированием электретного и пьезоэлектрического состояний в полимерных пленках.

Термостимулированные токи короткого замыкания (ТСТ КЗ) измерялись с помощью установки TSC II фирмы Setaram.

В отличие от метода ТСТ КЗ, в случае метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) измерения проводятся в режиме разомкнутой цепи. В методе ТСРПП измеряется изменение поверхностного потенциала предварительно поляризованного образца при его нагреве (в линейном режиме).

Структура полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) была исследована с помощью Фурье-спектрометр ФСМ 1202 с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры были получены в диапазоне волновых чисел от 500 см^{-1} до 1700 см^{-1} .

Измерения пьезомодуля d_{33} проводились квазистатическим методом с помощью прибора D33 Meter (фирма SinoCera).

В *третьей главе* «**Результаты экспериментального исследования релаксационных процессов в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен**» описаны образцы исследования и приведены результаты экспериментального исследования связи между короноэлектретным и пьезоэлектриче-

ским состояниями в пленках П(ВДФ-ТФЭ), а также влияния скорости вытяжки на электретное состояние в П(ВДФ-ТФЭ).

В настоящей работе исследовались полимерные пленки сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)) марки Ф2МЭ, изготовленные путем экструзии расплава полимера.

Для изучения влияния скорости втяжки на электретные и пьезоэлектрические свойства исследования проводили на пленках П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 100 мкм, имеющим одну и ту же степень вытяжки (3,4), но различные скорости вытяжки. Значения скорости вытяжки составляли 5, 30, 50, 100 и 200 %/мин (скорость вытяжки означает процентное увеличение длины по сравнению с первоначальной).

Процедура создания поляризованного состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) с помощью поля коронного разряда заключалась в следующем: образец помещался в указанное поле при повышенной температуре (температура поляризации), выдерживался в нем 10 мин (с поддержанием постоянной температуры), а затем охлаждался до комнатной температуры в этом же поле. Такая процедура создания пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе является традиционной и широко распространенной. Температура поляризации П(ВДФ-ТФЭ) варьировалась и составляла 50, 60, 70 и 80°C. Величина напряженности электрического поля, необходимого для формирования в П(ВДФ-ТФЭ) пьезоэлектрического состояния, составляла около 1,2 МВ/см. Поляризация проводилась при положительной и отрицательной полярностях коронирующего электрода.

После поляризации в образцах измерялись термостимулированные токи короткого замыкания (ТСТ КЗ) в режиме линейного нагрева со скоростями нагрева β 6 и 9 °C/мин до температуры 90°C (нагрев до большей температуры приводил к деградации полимера). На рисунке 1 приведены кривые ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного и положительного коронного разряда (температура поляризации составляла в обоих случаях 70°C, скорость нагрева 6°C/мин).

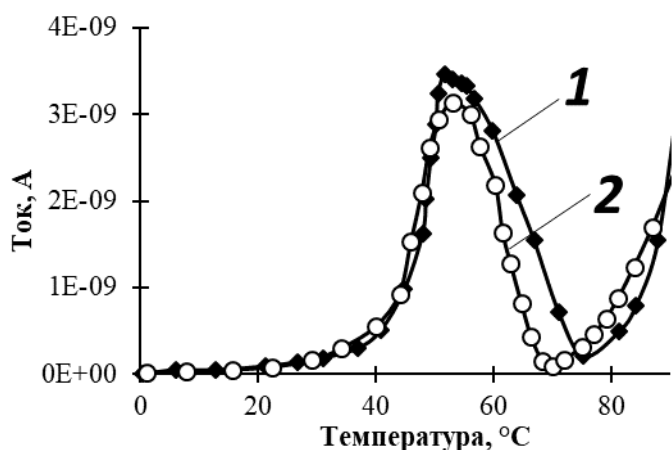


Рисунок 1 – ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного (кривая 1) и положительного (кривая 2) коронного разряда (температура поляризации 70°C, скорость линейного нагрева 6°C/мин)

Из полученных данных видно, что для случая обеих полярностей коронирующего электрода наблюдается пик, температурное положение которого не зависит от полярности коронирующего электрода (максимум пика в районе 50°C). Однако начало и характер процесса нарастания тока выше 70°C сильно зависит от полярности коронирующего электрода: для положительной полярности нарастание начинается раньше и имеет менее «крутую» форму», чем для отрицательной полярности.

Такая зависимость кривых токов от полярности коронирующего электрода позволяет сделать предположение, что при поляризации пленок в поле коронного разряда происходит инжекция и захват гомозаряда (положительного или отрицательного) глубокими приповерхностными ловушками. Этот гомозаряд создает внутреннее электрическое поле, в котором происходит ориентация и поддержка ориен-

тированного состояния полярных структур (имеющихся в составе пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ), что является существенным для формирования и поддержания пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ). Тогда при нагреве полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) происходит сначала разориентация полярных структур, что проявляется на кривых ТСТ КЗ в виде пика в районе 50°C (поэтому его температурное положение не зависит от полярности коронирующего электрода), а при дальнейшем нагреве – высвобождение гомозаряда из глубоких приповерхностных ловушек, что проявляется нарастанием тока выше $70-75^\circ\text{C}$ (в зависимости от полярности коронирующего электрода).

С помощью метода начального подъема было оценено значение энергии активации W (глубины ловушек): $W=1,90\pm 0,09$ эВ для отрицательных носителей заряда и $W=1,20\pm 0,06$ эВ для положительных носителей заряда. Таким образом, глубина ловушек для отрицательного гомозаряда больше, чем для положительного, и для достижения лучших электретных (а также пьезоэлектрических) свойств П(ВДФ-ТФЭ) поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного разряда. В дальнейшем все исследования проводились для полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда.

С целью исследования влияния температуры поляризации на электретное состояние в П(ВДФ-ТФЭ) были измерены ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, при различной температуре поляризации. Результат представлен на рисунке 2.

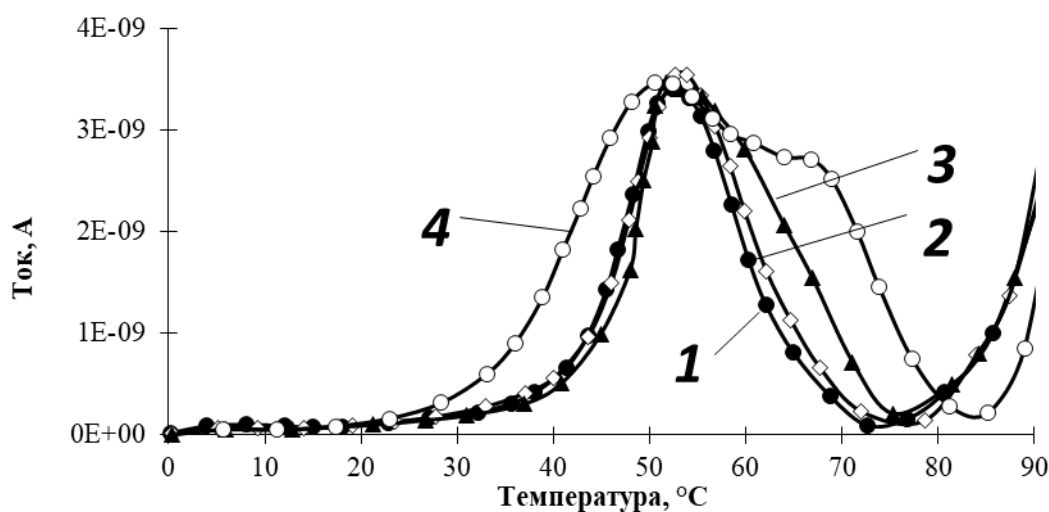


Рисунок 2 – ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда при температуре поляризации 50°C (кривая 1), 60°C (кривая 2), 70°C (кривая 3), 80°C (кривая 4) (скорость линейного нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Из графика 2 видно, что при невысокой температуре поляризации ($50-60^\circ\text{C}$) на кривых ТСТ наблюдается один пик с максимумом около 50°C , а с увеличением температуры поляризации (70 и 80°C) на кривых появляются два сильно перекрывающихся пика (в районе $40-70^\circ\text{C}$). По всей видимости, в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур с различными энергиями активации. При поляризации в поле коронного разряда при температуре $50-60^\circ\text{C}$ во внутреннем электрическом поле гомозаряда ориентируются полярные структуры только одного сорта (с меньшей энергией активации, пик тока в районе 50°C), а увеличении температуры поляризации до $70-80^\circ\text{C}$ приводит к ориентации обоих сортов полярных структур, что проявляется в появлении двух сильно перекрывающихся пиков на кривых ТСТ (в районе температур $40-70^\circ\text{C}$). Особенно это заметно при температуре поляриза-

ции 80°C.

Значения частотного фактора ω и энергии активации W полярных структур с меньшей энергией активации, рассчитанные методом варьирования скорости нагрева, составляют: $W=0,83\pm 0,03$ эВ, $\omega=10^{10}$ с⁻¹ (с точностью до половины декады).

Для определения параметров полярных структур с большей энергией активации был использован численный метод слабой регуляризации Тихонова, поскольку применение традиционных методов обработки кривых ТСТ КЗ в данном случае оказалось невозможным ввиду сильного перекрытия двух близко расположенных пиков. Поскольку на экспериментальных кривых ТСТ КЗ имеется два близко расположенных пика, на восстановленных функциях распределения по энергии активации $G(W)$ наблюдается также два близко расположенных пика (для двух сортов полярных структур, близких по значениям энергии активации). Параметры полярных структур с большей энергией активации имеют следующие значения: $W=0,89\pm 0,04$ эВ, $\omega=10^{11}$ с⁻¹ (с точностью до половины декады). Таким образом, полярные структуры в П(ВДФ-ТФЭ) отличаются не только величиной энергии активации, но и значением частотного фактора. Рисунок 3 изображает двумерную функцию распределения полярных структур по энергии активации $G(W)$ для двух сортов полярных структур, имеющих в П(ВДФ-ТФЭ) (с учетом различия в значении частотного фактора).

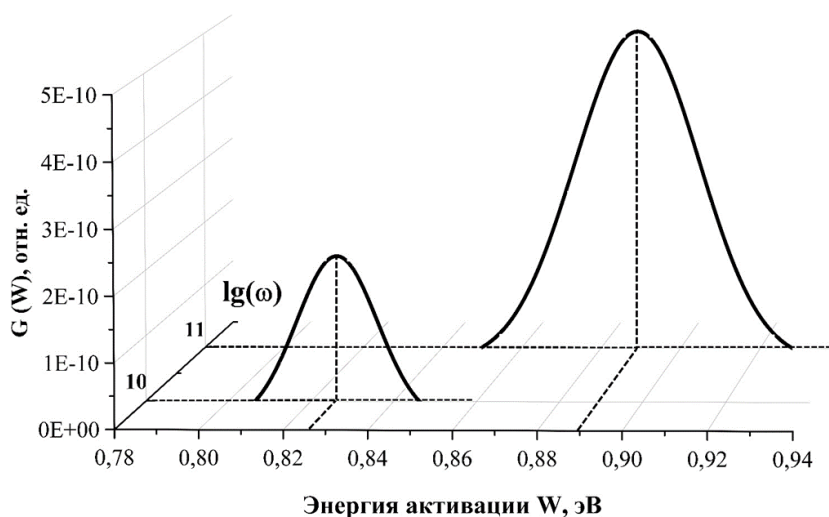


Рисунок 3 – Вид функции распределения полярных структур в П(ВДФ-ТФЭ) $G(W)$ по энергии активации для двух сортов полярных структур (с учетом различия в значении частотного фактора)

С целью дополнительного исследования релаксации гомозаряда в пленках П(ВДФ-ТФЭ) было проведено измерение ТСРПП. На рисунке 4 приведены результаты измерения ТСРПП в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного в поле положительного и отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C). Скорость линейного нагрева при измерении ТСРПП составляла 5°C/мин.

Данные ТСРПП показали, что при отрицательной полярности коронирующего электрода поверхностный потенциал не только стабильнее, но и выше по своему значению ($2,40\pm 0,1$ кВ), чем при положительной полярности коронирующего электрода ($1,84\pm 0,1$ кВ). Это говорит о том, что глубокие приповерхностные ловушки для положительных и отрицательных носителей заряда различаются не только глубиной, но и концентрацией: количество ловушек для отрицательных носителей заряда превышает количество ловушек для положительных носителей заряда.

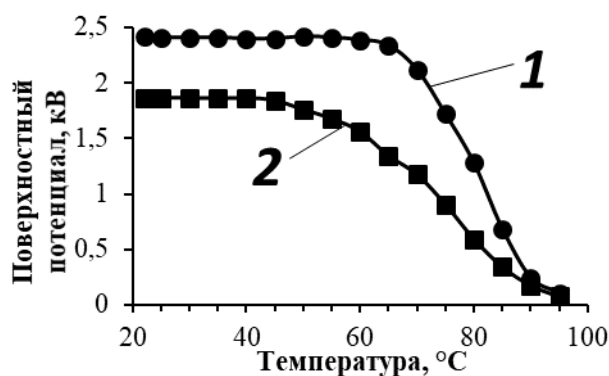


Рисунок 4 – ТСРПП пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного (кривая 1) и положительного (кривая 2) коронного разряда (температура поляризации 80°C, скорость линейного нагрева 5°C/мин)

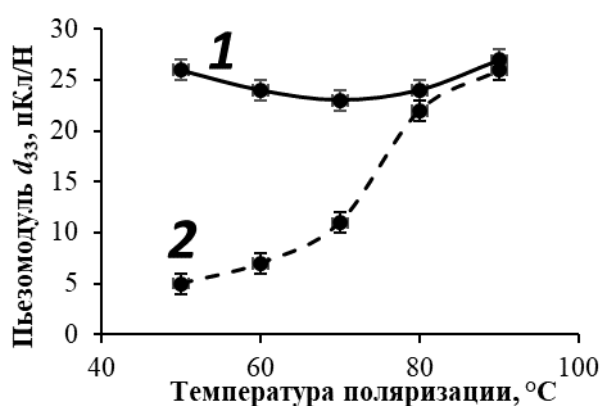


Рисунок 5 – Зависимость пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°C в течение двух с половиной часов (2)

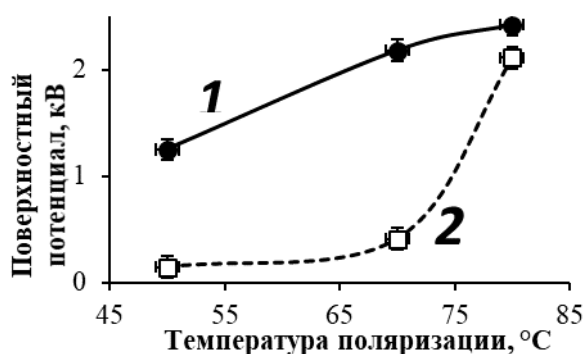


Рисунок 6 – Зависимость начального поверхностного потенциала П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°C в течение двух с половиной часов (2)

Существуют определенные сложности, возникающие при поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит электрическое старение полимерных пленок, поскольку с увеличением температуры поляризации возрастает вероятность электрического пробоя, что приводит к механическим повреждениям полимерных пленок.

Пьезомодуль d_{33} в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных состоянием с помощью поля отрицательного коронного разряда, измеренный непосредственно после поляризации, слабо зависит от температуры поляризации и имеет значения порядка 24-26 пКл/Н, что является высоким значением для ПВДФ и сополимеров на его основе [4]. Однако стоит отметить, что важной характеристикой пьезоэлектрических свойств является не только величина пьезомодуля, но и его температурная стабильность. Для исследования температурной стабильности пьезомодуля d_{33} пленки П(ВДФ-ТФЭ), поляризованные при различной температуре поляризации, подвергались выдержке в термостате при температуре 70°C в течение 2,5 часов. На рисунке 5 приведено сравнение зависимости пьезомодуля d_{33} , измеренного сразу после поляризации и после выдержки в термостате, от температуры поляризации.

Из полученных результатов можно увидеть, что пьезомодуль в пленках П(ВДФ-ТФЭ), заполяризованных при невысокой температуре поляризации (50-70°C), после выдержки в термостате значительно уменьшился. Таким образом, пьезомодуль, полученный при температуре поляризации ниже 70°C, проявляет нестабильность.

Уменьшение величины пьезомодуля d_{33} после выдержки в термостате может быть объяснено уменьшением поля гомозаряда. Это подтверждается прямыми измерениями начального значения поверхностного потенциала (т.е. при комнатной температуре) (рисунок 6). Можно сделать вывод, что для получения стабильного и высокого пьезомодуля d_{33} поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного разряда при температуре 80-90°C.

Существуют определенные сложности, возникающие при поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит электрическое старение полимерных пленок, поскольку с увеличением температуры поляризации возрастает вероятность электрического пробоя, что приводит к механическим повреждениям полимерных пленок.

Для решения данной проблемы было предложено изменить методику получения пьезоэлектрического состояния с помощью поляризации во внутреннем поле гомозаряда в полимерных пленках на основе ПВДФ. Процедура создания поляризованного состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) в данном случае заключалась в следующем: полимерные пленки сначала подвергались поляризации при комнатной температуре в поле отрицательного коронного разряда в течение 10 минут (напряженность электрического поля составляла 1,2 МВ/см), далее прогревались (образец находился в разомкнутом состоянии, без приложенного внешнего электрического поля) до различной температуры, а затем охлаждались до комнатной температуры. Температура прогрева после поляризации при комнатной температуре варьировалась и составляла 50, 60, 70 и 80°C. При поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре вероятность электрического пробоя становится намного меньше. На рисунке 7 приведены результаты измерения ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при комнатной температуре в поле отрицательного коронного разряда, в зависимости от температуры последующего прогрева. Скорость линейного нагрева составляла 6 °С/мин.

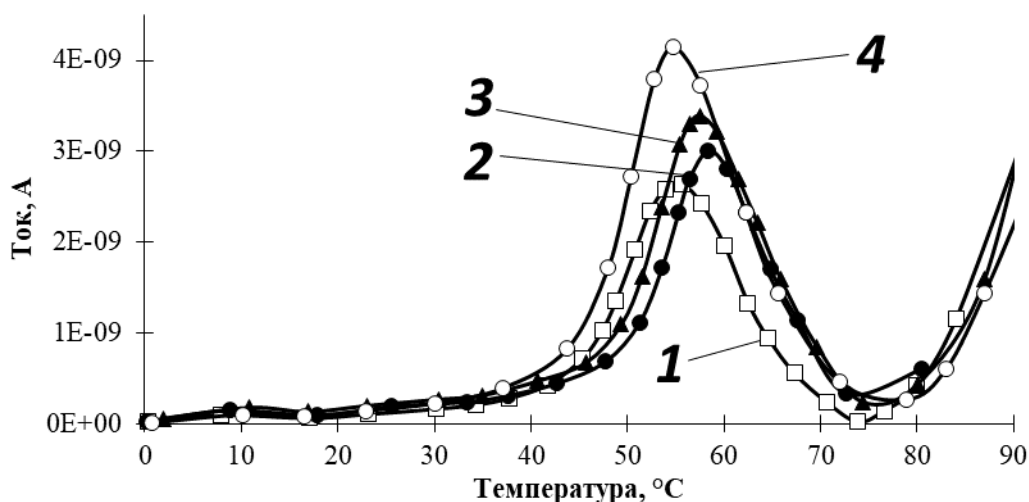


Рисунок 7 – ТСТ КЗ в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле отрицательного гомозаряда при температуре прогрева 50°C (кривая 1), 60°C (кривая 2), 70°C (кривая 3), 80°C (кривая 4) (скорость линейного нагрева 6°C/мин)

На кривых ТСТ КЗ наблюдается один пик, который по своему температурному положению и величине аналогичен низкотемпературному пику на рисунке 2, что позволяет связать его с процессом разориентации полярных структур с меньшей энергией активации. С помощью метода варьирования скорости нагрева были оценены значения энергии активации W и частотного фактора ω . Полученные значения хорошо согласуются с результатами, рассчитанными в случае традиционного способа поляризации.

Так как наличие и глубина приповерхностных ловушек не зависят от температуры поляризации и определяются структурой материала, то при поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре гомозаряд должен также захватываться этими ловушками. На рисунке 7 это проявляется нарастанием тока выше 75°C.

Таким образом, при поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре происходит захват гомозаряда глубокими поверхностными ловушками, а последующий прогрев в разомкнутом состоянии без приложенного поля приводит к ориентации полярных структур (с меньшей энергией активации) в образо-

вавшемся внутреннем поле гомозаряда. С увеличением температуры прогрева увеличивается подвижность полярных структур, следовательно, большее количество полярных структур способны сориентироваться, что приводит к увеличению величины и площади под пиком на рисунке 7. Охлаждение после прогрева до комнатной температуры приводит к «замораживанию» ориентированного состояния.

Отсутствие на рисунке 7 высокотемпературного пика, ответственного за разориентацию полярных структур с большей энергией активации, может быть обусловлено тем, что поле гомозаряда оказывается недостаточным для ориентации полярных структур с большей энергией активации. Это подтверждается данными ТСРПП, изображенными на рисунке 8 (скорость линейного нагрева составляла 5°С/мин).

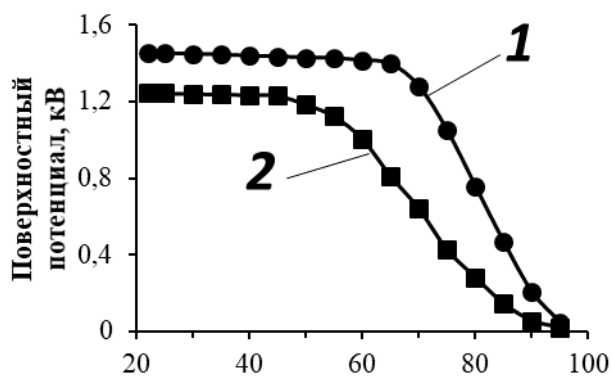


Рисунок 8 – ТСРПП пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле гомозаряда (температура прогрева 80°С, скорость линейного нагрева 5°С/мин) в случае отрицательной (кривая 1) и положительной (кривая 2) полярности коронирующего электрода

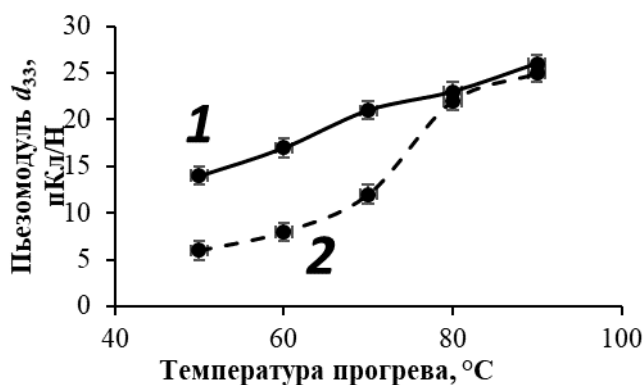


Рисунок 9 – Зависимость пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного в поле отрицательного коронного разряда при комнатной температуре, в зависимости от температуры последующего прогрева: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°С в течение двух с половиной часов (2)

бильность и практически не меняется по сравнению со значением, измеренным сразу после поляризации.

Сравнение значений пьезомодуля d_{33} , полученного способом поляризации во внутреннем поле гомозаряда, со значением пьезомодуля, полученным традиционным методом поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре (рисунке 5), показывает, что предложенный метод создания пьезоэлектрического

Из полученных результатов на рисунке 8 видно, что в данном случае и для положительной, и для отрицательной полярности коронирующего электрода результирующее значение поверхностного потенциала полимерной пленки П(ВДФ-ТФЭ) меньше, чем в случае поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре (рисунке 4). По всей видимости, это связано с тем, что в процессе поляризации при прогреве образца сначала происходит ориентация полярных структур с меньшей энергией активации, образовавшееся электрическое поле которых частично экранирует поле гомозаряда, тем самым уменьшая его.

На рисунке 9 приведен график зависимости пьезомодуля d_{33} , измеренного непосредственно сразу после поляризации предложенным способом и спустя 2,5 часа выдержки в термостате при температуре 70°С. Из полученных результатов видно, что с увеличением температуры прогрева значение пьезомодуля d_{33} монотонно растет. Однако выдержка в термостате понижает значение пьезомодуля в 2 раза в случае температуры прогрева 50-70°С. При прогреве же до температуры 80-90°С пьезомодуль показывает хорошую ста-

состояния позволяет добиться в П(ВДФ-ТФЭ) значения пьезомодуля, соизмеримого с пьезомодулем, получаемым традиционным способом, при этом вероятность электрического пробоя (и механического повреждения образца) значительно уменьшается. Также можно сделать вывод, что для создания стабильного пьезоэлектрического состояния достаточно ориентации полярных структур с меньшей энергией активации. Ориентация полярных структур с большей энергией активации лишь немного повышает значение пьезомодуля d_{33} и никак не отражается на его стабильности.

Известно, что для возможности формирования пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе обязательным условием является предварительная ориентационная вытяжка полимерных пленок (чаще всего при повышенной температуре) [5]. Это обусловлено тем, что при ориентационной вытяжке пленок неполярная α -фаза способна переходить в полярную β -фазу, которая обладает пьезоэлектрическими свойствами. Как правило, полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) вытягивают со степенью вытяжки 3-5 [6]. При этом обычно скорости вытяжки полимерных пленок не уделяют особого внимания. Вместе с тем вызывает логичный интерес изучить возможное влияние скорости вытяжки на электретные и пьезоэлектрические свойства ПВДФ и сополимеров на его основе.

В качестве образцов исследования на предмет возможной связи между скоростью вытяжки и пьезоэлектрическими свойствами использовались полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) торговой марки Ф2МЭ, вытянутые при температуре 115°C с различной скоростью вытяжки: 5, 30, 50, 100 и 200 %/мин (% означает величину вытяжки по сравнению с первоначальной длиной). Степень вытяжки для всех образцов была одинаковой и составляла 3,4. Стоит отметить, что дальнейшее увеличение скорости вытяжки не имеет смысла, поскольку приводит к механическим повреждениям полимерных пленок. Толщина всех исследуемых пленок составляла порядка 100 мкм. Поляризация пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями ориентационной вытяжки проводилась традиционным способом: полимерная пленка выдерживалась в поле отрицательного коронного разряда при температуре 80°C в течение 10 минут, затем охлаждалась до комнатной температуры (с приложенным полем).

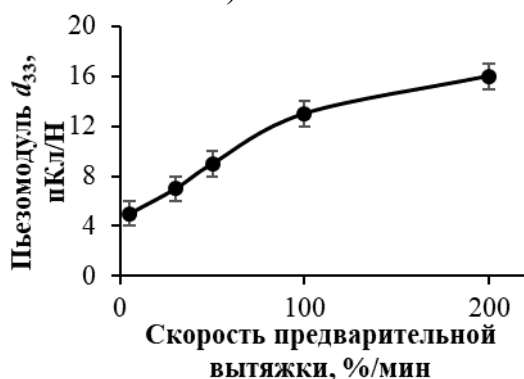


Рисунок 10 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} сополимера П(ВДФ-ТФЭ) от скорости его предварительной вытяжки

На рисунке 10 показана зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от скорости вытяжки. Несмотря на то, что коэффициент вытяжки у всех образцов был одинаковым, с ростом скорости вытяжки пьезомодуль d_{33} увеличивается. Среди исследуемых образцов наилучшие пьезоэлектрические характеристики показали полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно ориентационно вытянутые со скоростью 200 %/мин.

Поскольку ориентационная вытяжка приводит к переходу неполярной α -фазы в сегнетоэлектрическую β -фазу, структура всех образцов была исследована методом ИК-спектроскопии с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Данные ИК-спектроскопии показали, что во всех исследуемых образцах кристаллическая доля состоит только из β -фазы, т.е. ориентационная вы-

тяжка даже с самой малой скоростью вытяжки инициирует переход всей имевшейся α -фазы в β -фазу, при этом с увеличением скорости вытяжки степень кристалличности немного растёт (с 49 до 57%). Это может лишь частично объяснить полученную зависимость пьезомодуля d_{33} от скорости ориентационной вытяжки.

Однако для объяснения полученной зависимости пьезоэлектрических характеристик П(ВДФ-ТФЭ) от скорости ориентационной вытяжки можно также применить предложенную ранее модель механизма поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре. С целью изучения возможного влияния скорости вытяжки на электретные свойства полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) исследовались методами термоактивационной спектроскопии. Результаты исследования ТСТ КЗ в П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной вытяжки приведены на рисунке 11.

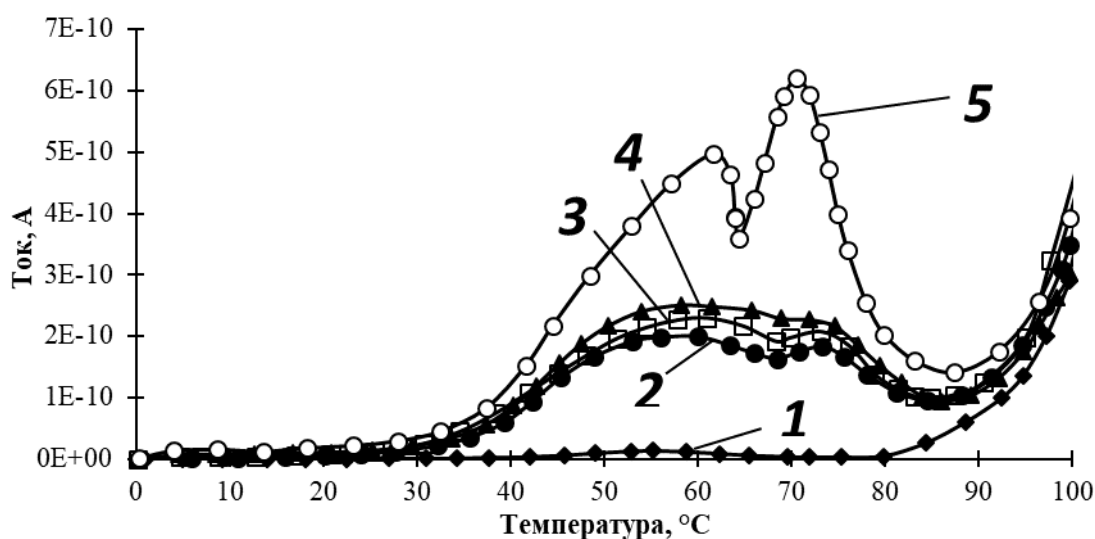


Рисунок 11 – ТСТ КЗ электретированных в поле отрицательного коронного разряда полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), имеющих разные скорости предварительной ориентационной вытяжки: 5 %/мин (кривая 1), 30 %/мин (кривая 2), 50 %/мин (кривая 3), 100 %/мин (кривая 4), 200 %/мин (кривая 5) (температура поляризации 80°C, скорость линейного нагрева 6°C/мин)

На рисунке 11 видно, что при наименьшей скорости вытяжки (5 %/мин) имеется лишь один низкотемпературный пик в районе 55°C. Поскольку ранее был сделан вывод о наличии в П(ВДФ-ТФЭ) полярных структур двух сортов, то, по всей видимости, при поляризации полимерных пленок со скоростью предварительной вытяжки 5 %/мин происходит ориентация лишь малого количества (поскольку площадь под пиком мала) полярных структур с меньшей энергией активации. Это подтверждается совпадением температурного положения данного пика с температурным положением пика, полученного ранее в тонких пленках П(ВДФ-ТФЭ) (рисунки 2 и 7).

При увеличении скорости вытяжки от 30 до 200 %/мин на кривых токов наблюдаются два близкорасположенных пика, величина и площадь которых с ростом скорости вытяжки увеличиваются. При этом температурное положение обоих пиков от скорости вытяжки не зависит. На основании этого можно предположить, что увеличение скорости вытяжки приводит к ориентации полярных структур обоих сортов, причем с увеличением скорости вытяжки количество ориентированных полярных структур растёт (это проявляется на кривых ТСТ КЗ в виде увеличения площади под пиками). С помощью метода варьирования скорости нагрева и метода метод слабой регуляризации Тихонова были оценены параметры полярных структур в П(ВДФ-ТФЭ) для разных скоростей вытяжки. В результате обнаружено, что

значения параметров полярных структур от скорости вытяжки не зависят, и полученные результаты хорошо согласуются со значениями, рассчитанными для тонких пленок П(ВДФ-ТФЭ). Это является еще одним подтверждением того, что при увеличении скорости предварительной вытяжки растет доля ориентированных полярных структур обоих сортов.

Увеличение количества ориентированных полярных структур может быть объяснено тем, что с ростом скорости вытяжки меняется величина поля гомозаряда, захваченного глубокими приповерхностными ловушками. Поскольку энергия активации ловушек не меняется (что на рисунке 11 проявляется одинаковым нарастанием тока выше 80°C), логично предположить, что изменяется количество ловушек. Для проверки данного предположения было проведено исследование релаксации поверхностного потенциала пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями вытяжки (рисунок 12). На полученных кривых ТСРПП видно, что характер спада поверхностного потенциала от скорости вытяжки пленок не зависит, а вот начальное значение потенциала с ростом скорости вытяжки увеличивается.

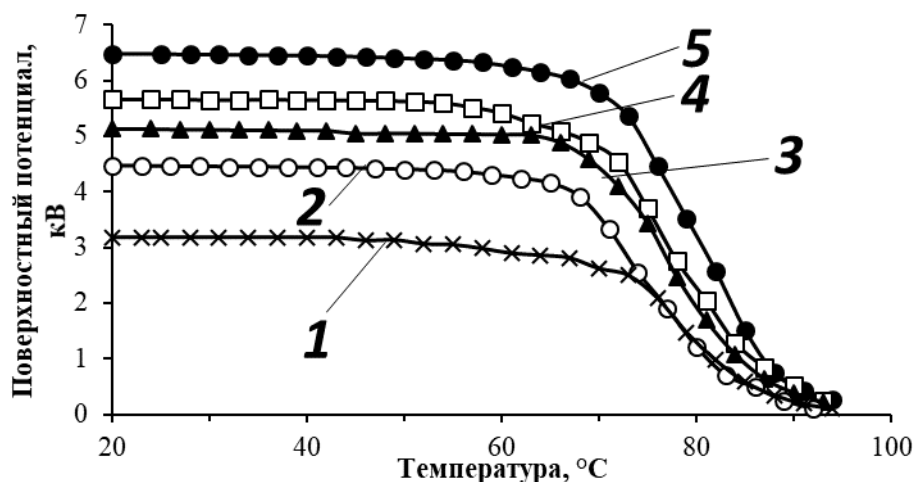


Рисунок 12 – ТСРПП пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C , скорость линейного нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), имеющих разные скорости предварительной ориентационной вытяжки: 5 %/мин (кривая 1), 30 %/мин (кривая 2), 50 %/мин (кривая 3), 100 %/мин (кривая 4), 200 %/мин (кривая 5):

Таким образом, с ростом скорости вытяжки в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) увеличивается количество ловушек, способных захватить носители заряда, что, в свою очередь, приводит к увеличению внутреннего поля гомозаряда. По всей видимости, в данном случае в роли ловушек выступают структурные дефекты, концентрация которых в пленках П(ВДФ-ТФЭ) с увеличением скорости ориентационной вытяжки растет. Увеличение поля гомозаряда приводит к росту доли ориентированных в данном поле полярных структур обоих. При скорости вытяжки 5 %/мин поле гомозаряда невелико, и в нем ориентируется лишь малое количество полярных структур с меньшей энергией активации, а ориентации полярных структур с большей энергией активации вовсе не происходит. При скорости вытяжки 30 %/мин и выше количество образовавшихся дефектов (ловушек) оказывается уже достаточным для формирования поля гомозаряда, в котором происходит ориентация полярных структур обоих сортов. При скорости вытяжки 200 %/мин поле гомозаряда самое большое, и количество ориентированных полярных структур достигает максимума (среди исследуемого диапазона скоростей вытяжки). Важно отметить, что именно наличие составляющей, связанной с ориентацией полярных структур, определяет стабильность электретоного состояния, и, соответственно, ста-

бильность пьезоэлектрического состояния. Увеличение скорости вытяжки приводит к увеличению данной составляющей, и, как следствие, к улучшению стабильности электретных и пьезоэлектрических свойств исследуемого сополимера П(ВДФ-ТФЭ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

1. Предложена модель механизма поляризации полимерных пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре: при поляризации происходит захват глубокими приповерхностными ловушками гомозаряда, во внутреннем электрическом поле которого происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур. При этом сам по себе гомозаряд вклад в пьезоэлектрическое состояние не вносит. Пьезоэлектрическое состояние формируется за счет ориентации и удержания ориентированного состояния полярных структур в поле данного заряда.

2. Определено, что глубина и количество ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда различаются. Значение энергии активации (глубины ловушек) составляет $W=1,90\pm 0,09$ эВ для отрицательных носителей заряда и $W=1,20\pm 0,06$ эВ для положительных носителей заряда.

3. Установлено, что в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур, отличающихся своими характеристиками (энергией активации и частотным фактором). Увеличение температуры поляризации увеличивает вклад полярных структур с большей энергией активации.

4. С помощью комплексного применения традиционных и численных методов обработки пиков ТСТ КЗ рассчитаны параметры полярных структур обоих сортов: для низкоэнергетических полярных структур энергия активации составляет $W=0,83\pm 0,03$ эВ, частотный фактор 10^{10} с^{-1} (с точностью до половины декады); для высокоэнергетических полярных структур энергия активации составляет $W=0,89\pm 0,04$ эВ, частотный фактор 10^{11} с^{-1} (с точностью до половины декады).

5. Установлено, что создание электретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) является необходимым условием для появления и удержания пьезоэлектрических свойств. Таким образом, формирование электретного и пьезоэлектрического состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязано.

6. Определено, что значение и температурная стабильность пьезомодуля d_{33} зависит от полярности коронирующего электрода и температуры поляризации: для получения высокого и стабильного пьезомодуля поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда и при температуре поляризации выше 80°C .

7. Предложена модификация способа поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), заключающаяся в поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре с дальнейшим прогревом до некоторой температуры и охлаждением до комнатной температуры (прогрев и охлаждение осуществляются без приложенного поля). Данный способ, основанный на поляризации во внутреннем поле гомозаряда, значительно снижает вероятность электрического пробоя и позволяет добиться в П(ВДФ-ТФЭ) значений пьезомодуля d_{33} , не уступающих по своей величине и температурной стабильности пьезомодулю d_{33} , полученному при поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом (в поле коронного разряда при повышенной температуре).

8. Установлено, что при поляризации во внутреннем поле гомозаряда в форми-

ровании электретного и пьезоэлектрического состояния участвуют преимущественно низкоэнергетические полярные структуры. Ориентации высокоэнергетических полярных структур не происходит по причине частичного экранирования поля гомозаряда полем низкоэнергетических полярных структур.

9. Установлено, что стабильность пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) связана в первую очередь с ориентацией низкоэнергетических полярных структур.

10. Определено, что для получения высокого и стабильного пьезомодуля d_{33} методом поляризации во внутреннем поле гомозаряда поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда с температурой последующего прогрева 80°C и выше.

11. При исследовании полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной ориентационной вытяжки с помощью ИК-спектроскопии было обнаружено, что даже вытяжка с самой малой скоростью (5 %/мин) инициирует переход всей имевшейся неполярной α -фазы в полярную β -фазу. При этом степень кристалличности исследуемых полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) слабо зависит от скорости вытяжки.

12. Экспериментально обнаружено, что увеличение скорости вытяжки от 5 до 200 %/мин приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} .

13. Предложено возможное объяснение зависимости электретных и пьезоэлектрических свойств от скорости предварительной ориентационной вытяжки: с увеличением скорости вытяжки растет количество структурных дефектов, выступающих в роли ловушек для носителей заряда, и, как следствие, растет внутреннее поле гомозаряда. С ростом внутреннего поля гомозаряда увеличивается количество полярных структур обоих сортов, ориентированных в этом поле, что приводит к улучшению электретных и пьезоэлектрических свойств П(ВДФ-ТФЭ).

14. Определены условия поляризации и реологические характеристики полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), позволяющие добиться наилучших пьезоэлектрических и электретных свойств: необходимо поляризовать пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно вытянутые со скоростью 200 %/мин, в поле отрицательного коронного заряда при температуре поляризации 80°C и выше, либо проводить поляризацию в поле коронного разряда при комнатной температуре с последующим прогревом (без приложенного поля) до температуры 80°C и выше и охлаждением до комнатной температуры.

Цитируемая литература

1. Piezoelectric and ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) copolymers and their application to ultrasonic transducers / H. Ohigashi, K. Koga, M. Suzuki, T. Nakanishi, K. Kimura, N. Hashimoto // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 60. – № 1. – P. 263-276.

2. Process influences on the structure, piezoelectric, and gas-barrier properties of PVDF-TrFE copolymer / F. Oliveira, Y. Leterrier, J.-A. Manson, O. Sereda, A. Neels, A. Dommann, D. Damjanovic // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2014. – Vol. 52. – № 7. – P. 496-506.

3. Impact of crystallization on ferro-, piezo- and pyro-electric characteristics in thin film P(VDF-TrFE) / A. Aliane, M. Benwadih, B. Bouthinon, R. Coppard, F. Domingues-Dos Santos, A. Daami // *Organic Electronics*. – 2015. – Vol. 25. – P. 92-98.

4. Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) thin films using corona poling / S. K Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46. – № 28. –

P. 285305 (1-7).

5. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators / L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang // Nano Energy. – 2020. – Vol. 78. – P. 105251 (1-80).

6. Sencadas V. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, R. Gregorio Jr., S. Lanceros-Méndez // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2009. – Vol. 48. – № 3. – 514-525.

Основные выводы и результаты данной работы представлены в следующих публикациях:

1. Sotova Yu. I. Thermally stimulated depolarization data analysis: Simmons method and weak regularization method by Tikhonov / Yu.A. Gorokhovatsky, D.E. Temnov, Yu.I. Sotova, A.A. Rychkov, A.E. Kuznetsov // Университетский научный журнал. – 2018. – № 37. – С. 40-48. (1,04 п.л./ 0,2 п.л.)

2. Sotova Yu. I. Rheological parameters' effect on the electret properties of polyvinylidene fluoride / Yu.A. Gorokhovatsky, D.E. Temnov, Yu.I. Sotova // St.Petersburg Polytechnic University journal. Physics and mathematics (рус. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки). – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 39-46. (0,92 п.л./ 0,8 п.л.) <https://doi.org/10.18721/JPM.13403>

3. Sotova Y. Effect of stretching rate on charge relaxation in PVDF films / Y. Gorokhovatsky, A. Gulyakova, Y. Sotova, D. Temnov, V. Shabanov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2308. – № 1. – P. 030004 (1-4). (0,23 п.л./ 0,2 п.л.) <https://doi.org/10.1063/5.0033478>

4. Сотова Ю.И. Роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом / Сотова Ю.И., Гороховатский Ю.А., Темнов Д.Э. // St.Petersburg Polytechnic University journal. Physics and mathematics (рус. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки). – 2022. – Т. 15. – № 2. – С. 8-16. (1,04 п.л./ 1,0 п.л.) <https://doi.org/10.18721/JPM.15201>